

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-348734

(43)Date of publication of application : 04.12.2002

(51)Int.Cl.

D01F 6/92

C08G 18/42

(21)Application number : 2002-076886

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO
LTD

(22)Date of filing : 19.03.2002

(72)Inventor : MASUDA TOSHIYUKI

(30)Priority

Priority number : 2001085934

Priority date : 23.03.2001

Priority country : JP

(54) HEAT SHRINKABLE POLYESTER FIBER AND ARTIFICIAL HAIR USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat shrinkable polyester fiber keeping fiber physical properties such as heat resistance and strength elongation of ordinary polyester fibers, and excellent in flame resistance and setting property, and an artificial hair using the same.

SOLUTION: The polyester fiber comprising a composition (A) containing a block copolymer consisting of a polyalkylene terephthalate or a copolymeric polyester mainly composed of a polyalkylene terephthalate (a1) and a polyarylate (a2), and having a heat shrinkage percentage of $\geq 20\%$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-348734

(P2002-348734A)

(43) 公開日 平成14年12月4日 (2002.12.4)

(51) Int.Cl. ¹	識別記号	F I	テームコード* (参考)
D 0 1 F 6/92	3 0 7	D 0 1 F 6/92	3 0 7 A 4 J 0 3 4
C 0 8 G 18/42		C 0 8 G 18/42	Z 4 L 0 3 5

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-76886 (P2002-76886)

(22) 出願日 平成14年3月19日 (2002.3.19)

(31) 優先権主張番号 特願2001-85934 (P2001-85934)

(32) 優先日 平成13年3月23日 (2001.3.23)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 増田 敏幸

兵庫県高砂市米田町塩市20-12

Fターム (参考) 4J034 BA07 DA01 DF01 DF14 DF17

4L035 AA05 BB31 BB57 BB72 BB89

BB91 DD14 FF01

(54) 【発明の名称】 熱収縮性ポリエステル系繊維及びそれを用いた人工毛髪

(57) 【要約】

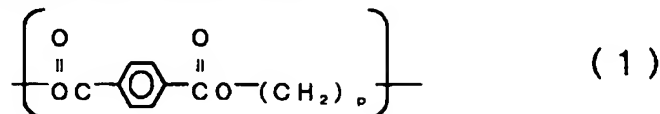
【課題】 通常のポリエステル繊維の耐熱性、強伸度など繊維物性を維持し、耐燃性とセット性に優れた熱収縮性ポリエステル系繊維及びそれを用いた人工毛髪を提供する。

【解決手段】 ポリアルキレンテレフタレート又はポリアルキレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエステル (a1) とポリアリレート (a2) からなるブロック共重合体を含有する組成物 (A) を用いてなり、20%以上の熱収縮率を有するポリエステル系繊維により達成される。

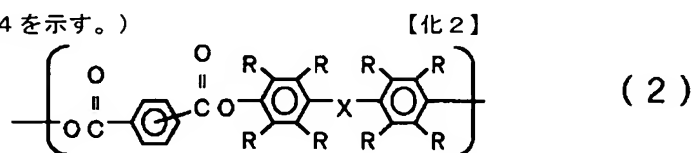
【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアルキレンテレフタレート又はポリアルキレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエステル（a1）とポリアリレート（a2）からなるブロック共重合体（A）を含有する組成物を用いてなり、140℃以上における最大熱収縮率が20%以上である熱収縮性ポリエステル系繊維。

【請求項2】 前記（a1）成分が、ポリエチレンテレフ



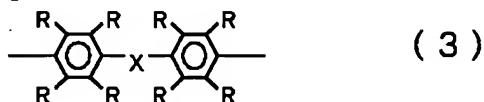
（ただし、pは2、3又は4を示す。）



（ただし、Rは水素原子または炭素数1～10の炭化水素基、Xはメチレン基、エチリデン基、イソプロピリデン基、カルボニル基、スルホニル基、1,3-フェニレンジイソプロピリデン基または1,4-フェニレンジイソプロピリデン基を示す。）

【請求項4】 前記（a2）成分が、テレフタル酸及びその誘導体とイソフタル酸及びその誘導体の混合物と下記一般式（化3）で表されるビスフェノール化合物とから得られるポリアリレートである請求項1に記載の熱収縮性ポリエステル系繊維。

【化3】



（ただし、Rは水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基、Xはメチレン基、エチリデン基、イソプロピリデン基、カルボニル基、スルホニル基、1,3-フェニレンジイソプロピリデン基、1,4-フェニレンジイソプロピリデン基を示す。）

【請求項5】 ブロック共重合体（A）が、（a1）、（a2）両成分の末端の水酸基とジイソシアネート化合物（B）を反応させることにより得られるものである請求項1～3のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系繊維。

【請求項6】 前記（B）が、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネートと2,6-トリレンジイソシアネートの混合物、1,5-ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート；水素化キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、

タレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート及び前記ポリマーを主成分とする共重合体から選択される少なくとも1種のポリマーである請求項1に記載の熱収縮性ポリエステル系繊維。

【請求項3】 ブロック共重合体（A）が下記式（化1）及び（化2）で示される構造ユニットを有する請求項1に記載の熱収縮性ポリエステル系繊維。

【化1】

4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネートよりなる群から選ばれる少なくとも一種のジイソシアネート化合物である請求項5に記載の熱収縮性ポリエステル系繊維。

【請求項7】 （a1）成分と（a2）成分の比率が80/20～20/80である請求項1～5のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系繊維。

【請求項8】 前記熱収縮性ポリエステル系繊維が、ブロック共重合体（A）を15～100重量%を含む組成物を用いて形成されており、（a2）成分に由来する成分を組成物中に20～60重量%含む請求項1～7のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系繊維。

【請求項9】 ブロック共重合体（A）が、熔融混練時にウレタン化反応をさせて得られるものである請求項1～8のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系繊維。

【請求項10】 前記の熱収縮性ポリエステル系繊維が、140℃未満の温度では10%以下の熱収縮率を示し、140℃以上で最大収縮率20%以上を示す請求項1～9のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系繊維。

【請求項11】 前記の熱収縮性ポリエステル系繊維が、非捲縮生糸状である請求項1～10のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系繊維。

【請求項12】 前記の熱収縮性ポリエステル系繊維が、原着されている請求項1～11のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系繊維。

【請求項13】 前記の熱収縮性ポリエステル系繊維が、人工毛髪用糸である請求項1～12のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系繊維。

【請求項14】 請求項1～13のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系繊維を用いてなる人工毛髪。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリエステルとポ

リアリレートブロック共重合体を含むポリエステル組成物から形成された熱収縮性ポリエステル系繊維及びそれを用いた人工毛髪に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレート又はポリエチレンテレフタレートを主体とするポリエステルからなる繊維は、高融点、高弾性率で優れた耐熱性、耐薬品性を有していることから、カーテン、敷物、衣料、毛布、シーツ地、テーブルクロス、椅子張り地、壁装材、人工毛髪、自動車内装資材、屋外用補強材、安全ネットなどに広く使用されている。

【0003】かつら、ヘアーウィッグ、付け毛、ヘアーバンド、ドールヘアーなどの頭髮製品においては、従来、人毛、人工毛髪としてモダクリル、ポリ塩化ビニルなどが使用されてきたが、これらの素材は難燃性や風合いの面で優れているものの、耐熱温度の点では不十分であるため、セット加工の温度などが制限される問題があった。

【0004】一方、セット温度の問題の少ない素材としては、従来から人毛が用いられてきたが、近年、人毛の供給量が減少してきており、代替の素材として、耐熱性に優れるポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステルを主成分とする繊維を用いた人工毛髪繊維が提案されるようになってきた。しかしながら、ポリエチレンテレフタレートを代表とするポリエステル繊維は、可燃性素材であるため、耐燃性が不十分であった。

【0005】従来より、ポリエステルの耐燃性を向上させようとする試みは種々なされており、例えばポリエステル樹脂にリン原子を含有する難燃モノマーを共重合する方法や、ポリエステル繊維に難燃剤を含有させる方法などが知られている。前者の難燃モノマーを共重合する方法としては、例えば、特公昭55-41610号公報には、リン原子が環員子となっていて熱安定性の良好なリン化合物を共重合する方法、また、特公昭53-13479号公報には、カルボキシホスフィン酸を共重合する方法、特開平11-124732号公報には、ポリアリレートを含むポリエステルにリン化合物を配合又は共重合する方法が提案されている。一方、後者の難燃剤を含有させる方法としては、特公平3-57990号公報には、微粒子のハロゲン化シクロアルカン化合物をポリエステル繊維に含有させる方法、また、特公平1-24913号公報には、臭素原子含有アルキルシクロヘキサンを含有させる方法などが提案されている。

【0006】これらの難燃化技術を人工毛髪に適用したものとしては、例えば、特開平3-27105号公報、特開平5-339805号公報などに、リン化合物を共

重合したポリエステル繊維が提案されている。しかしながら、人工毛髪には高い耐燃性が要求されるため、これらの共重合ポリエステルの人工毛髪に使用するためにはその共重合量を多くしなければならず、その結果、ポリエステルの耐熱性が大幅に低下し、熔融紡糸が困難になったり、火炎が接近した場合、着火し燃焼はしないが、熔融しドリップするという問題が発生する。

【0007】一方、ポリエステル繊維に難燃剤を含有させる方法では、十分な耐燃性を得るために、含有処理温度を150℃以上の高温にすることが必要であったり、含有処理時間を長時間にする必要があったり、又は大量の難燃剤を使用しなければならないといった課題があり、繊維物性の低下や生産性の低下、製造コストアップなどの問題が発生する。

【0008】このように、耐燃性とセット性がともに優れた人工毛髪はいまだ得られていないのが現状である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来の問題を解決するため、通常のポリエステル繊維の耐熱性、強伸度など繊維物性を維持し、耐燃性とセット性に優れた熱収縮性ポリエステル系繊維及びそれを用いた人工毛髪を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するため、鋭意検討を重ねた結果、ポリエステルとポリアリレートからなるブロック共重合体を含有する組成物を熔融紡糸し、熱収縮性を持たせることで、通常のポリエステル繊維の物性を損なうことなく、耐燃性、セット性に優れた熱収縮性ポリエステル系繊維及びそれを用いた人工毛髪を付与できることを見出し、本発明に到達した。

【0011】すなわち本発明のポリエステル系繊維は、ポリアルキレンテレフタレート又はポリアルキレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエステル(a1)とポリアリレート(a2)からなるブロック共重合体

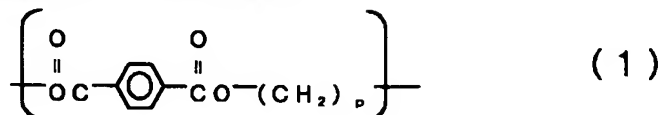
(A)を含有する組成物を用いてなり、140℃以上における熱収縮率が20%以上である熱収縮性ポリエステル系繊維であり、前記(a1)成分は、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート及びポリブチレンテレフタレートよりなる群から選択される少なくとも1種の混合物であるのが好ましい。

【0012】本発明においては、ブロック共重合体

(A)が下記式(化4)及び(化5)で示される構造ユニットを有することが好ましい。

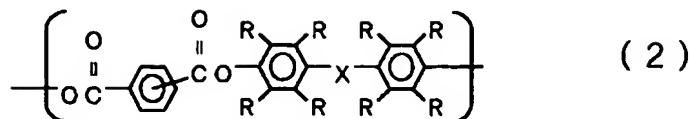
【0013】

【化4】



(ただし、pは2、3又は4を示す。)

【0014】

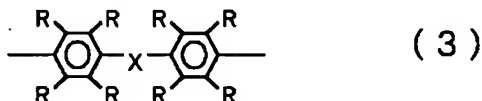


(ただし、Rは水素原子または炭素数1～10の炭化水素基、Xはメチレン基、エチリデン基、イソプロピリデン基、カルボニル基、スルホニル基、1, 3-フェニレンジイソプロピリデン基または1, 4-フェニレンジイソプロピリデン基を示す。)

また前記(a2)成分は、テレフタル酸及びその誘導体とイソフタル酸及びその誘導体の混合物と下記式(化6)で表されるビスフェノール化合物とから得られるポリアリレートであるのが好ましい。

【0015】

【化6】



(ただし、Rは水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基、Xはメチレン基、エチリデン基、イソプロピリデン基、カルボニル基、スルホニル基、1, 3-フェニレンジイソプロピリデン基、1, 4-フェニレンジイソプロピリデン基を示す。)

また前記(a1)及び(a2)成分より得られるブロック共重合体(A)は、前記(a1)及び(a2)成分をジイソシアネート化合物(B)でウレタン化反応させることで得られ、熔融混練時にウレタン化反応させて得るのが好ましい。

【0016】また前記の熱収縮性ポリエステル系繊維は、140℃以下の温度では10%以下の熱収縮率を示し、140℃以上で最大収縮率20%以上を示すことが好ましい。

【0017】前記の熱収縮性ポリエステル系繊維は、人工毛髪用糸であることが好ましい。このため、前記の熱収縮性ポリエステル系繊維は、非捲縮生糸状であることが好ましい。また、耐光堅ろう性向上のため、顔料などを添加して原着されていることが好ましい。

【0018】また、本発明の人工毛髪は上記した熱収縮性ポリエステル系繊維を用いて形成される。

【0019】

【発明の実施の形態】以下に、本発明について詳細に説明する。

【0020】本発明の熱収縮性ポリエステル系繊維は、ポリアルキレンテレフタレート又はポリアルキレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエステル(a1)とポリアリレート(a2)からなるブロック共重合体(A)を含有する組成物を用いてなるものである。

【化5】

【0021】本発明で用いられるポリアルキレンテレフタレート又はポリアルキレンテレフタレートを主成分とした共重合ポリエステル(a1)とは、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリアルキレンテレフタレート及び/又はこれらのポリアルキレンテレフタレートを主成分とし、少量の共重合成分を含有する共重合ポリエステルが挙げられる。前記において、主成分とは、80モル%以上をいう。

【0022】共重合成分としては、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、パラフェニレンジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などの多価カルボン酸及びそれらの誘導体、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジヒドロキシエチルなどのスルホン酸塩を含むジカルボン酸及びその誘導体、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、4-ヒドロキシ安息香酸、ε-カプロラクトンなどが挙げられる。

【0023】前記(a1)成分の共重合ポリエステルは、主体となるポリアルキレンテレフタレートの主鎖中及び/又は側鎖に前記共重合成分を公知の方法により重縮合すればよい。

【0024】前記(a1)成分は、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、共重合ポリエステルよりなる群から選択される少なくとも1種の混合物が好ましい。

【0025】前記(a1)成分の固有粘度は、0.5～0.9が好ましく、0.55～0.85がより好ましい。固有粘度が0.5未満では得られる繊維の機械的性質が低下し、0.9を超えると、ウレタン化反応により分子量が大きくなりすぎるため、熔融粘度が高くなりすぎ、熔融紡糸が困難になったり、織度が不均一になる傾向がある。

【0026】本発明で用いられるポリアリレート(a2)は、芳香族ジカルボン酸成分と芳香族ジオール成分とからなる全芳香族ポリエステルを意味し、界面重合法、溶液重合法及び熔融重合法のいずれの方法で製造したものでよい。

【0027】前記(a2)成分の芳香族ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、パラフェニレンジカルボン酸などの多価カルボン酸及びそれらの誘導体、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジヒドロキシエチルなどのスルホン酸塩を含むジカルボン酸及びその誘導体などが挙げられる。

【0028】前記(a2)成分の芳香族ジオール成分としては、一般式(1)で表される二価フェノール類、レゾルシノール、ハイドロキノン、ピフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフォン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシジフェニル、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルチオエーテルなどを挙げることができる。

【0029】前記(a2)成分は、イソフタル酸とその誘導体及び／又はテレフタル酸とその誘導体と一般式(1)で表される化合物とからなるポリアリレートから選ばれる1種又は2種以上の混合物が好ましい。

【0030】前記(a2)成分の固有粘度は、0.5～1.4が好ましく、0.6～1.2がより好ましい。固有粘度が0.5未満では得られる繊維の機械的性質が低下し、1.4を超えるとウレタン化反応により分子量が大きくなりすぎるため、熔融粘度が高くなりすぎ、熔融紡糸が困難になったり、繊維度が不均一になる傾向がある。

【0031】前記(a1)成分のポリアルキレンテレフタレート又はポリアルキレンテレフタレートを主体とした共重合ポリエステルと前記(a2)成分のポリアリレートの混合比率は、(a1)成分が80～20重量%、(a2)成分が20～80重量%であることが好ましく、(a1)成分が75～30重量%、(a2)成分が25～70重量%がより好ましい。(a1)成分が80重量%を超え、(a2)成分が20重量%未満になると、形成されるポリエステル系繊維の熱収縮率が20%未満となり、耐燃性が低下する。(a1)成分が20重量%未満で、(a2)成分が80重量%を超えると、熔融粘度が高く、熔融紡糸が困難になる傾向にある。

【0032】前記(a1)及び(a2)成分より得られるブロック共重合体(A)は、ジイソシアネート化合物(B)を添加することにより製造することができる。ブロック共重合体(A)は、熱収縮性ポリエステル繊維を形成する組成物中の含有量としては15～100重量%が好ましく、組成物中に(a2)成分に由来する成分を20～60重量%含有することが好ましい。(A)が15重量%未満では、形成されるポリエステル系繊維の耐燃性が低下する傾向にある。

【0033】前記(B)成分のジイソシアネート化合物としては、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネートと2,6-トリレンジイソシアネートの混合物、1,5-ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート化合物；水素化キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート化合物が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0034】(a1)成分と(a2)成分からなるブロック共重合体を合成する方法としては、両成分を混合槽を用いて熔融し、(B)成分を添加してウレタン化反応させるバッチ式で行なう方法や、両成分をあらかじめドライブレンドしておき、押し出し機を用いて熔融混練するに行なう方法、又は紡糸時に熔融混練する方法などがあるが、いずれの方法を用いてもよい。操作の簡便さ、反応の制御、生産性の面から、押し出し機を用いて熔融混練するに行なう方法が好ましい。押し出し機は、二軸押し出し機を用い、270～310℃の温度で熔融混練するのが好ましい。

【0035】また本発明のポリエステル系繊維は、(A)成分単独で用いられるが、他の熱可塑性樹脂を混合してもよい。

【0036】本発明のポリエステル系繊維は、通常の熔融紡糸法で製造することができる。すなわち、まず、押し出し機、ギアポンプ、口金などの温度を270～31

0℃とし溶融紡糸し、紡出糸条を加熱筒を通過させた後、ガラス転移点以下に冷却し、50～5000m/分の速度で引き取り未延伸糸が得られる。また、紡出糸条を冷却用の水を入れた水槽で冷却し、繊度のコントロールを行なうことも可能である。加熱筒の温度や長さ、冷却風の温度や吹き付け量、冷却水槽の温度、冷却時間、引き取り速度は、吐出量及び口金の孔数によって適宜調整することができる。

【0037】得られた未延伸糸は熱延伸するが、延伸は未延伸糸を一旦巻き取ってから延伸する2工程法及び巻き取ることなく連続して延伸する直接紡糸延伸法のいずれの方法によってもよい。熱延伸は、1段延伸法又は2段以上の多段延伸法で行われる。熱延伸における加熱手段としては、加熱ローラ、ヒートプレート、スチームジェット装置、温水槽などを使用することができ、これらを適宜併用することができる。

【0038】本発明の熱収縮性ポリエステル系繊維は、ポリアリレート成分を20～60重量%含有することにより、限界酸素指数が高くなり、耐炎性を示し、炎が接近してきても着火しにくくなる。フィラメントに炎が接近するに伴い、フィラメントが加熱されるが、その時に収縮することで炎から遠ざかり、着火、燃焼を回避できる。

【0039】本発明でいう熱収縮率とは、30℃～280℃における熱収縮率を意味するものであり、具体的には、熱機械分析(Thermo Mechanical Analysis)により測定した値を言う。

【0040】本発明のポリエステル系フィラメントが有する熱収縮性は、140℃以上において20%以上であることが好ましく、30%以上であることがより好ましい。人工毛髪用途で使用する場合には、高温でのセット性を維持するため、140℃未満の収縮率は小さく、140℃以上の収縮率が大きくなるように加工することが好ましい。特に、140℃未満の収縮率は5%以下にするのがよい。

【0041】また、ヘアーアイロンを用いてカールセットを行う場合には、最大収縮温度が180℃以上になるよう、熱処理温度を設定するのが好ましい。

【0042】本発明のポリエステル系繊維を人工毛髪として使用する場合には、モダアクリル、ポリ塩化ビニル、ナイロンなど他の人工毛髪素材や人毛と併用してもよい。また、本発明のポリエステル系繊維には、必要に応じて、アルカリ減量処理などのつや消し処理を施すことができる。

【0043】本発明のポリエステル系繊維の加工条件は、特に限定されるものではなく、通常のポリエステル繊維と同様に加工することができるが、使用する顔料、染料や助剤などは耐候性及び難燃性のよいものを使用することが好ましい。なお、本発明のポリエステル系繊維には、必要に応じて、難燃剤、耐熱剤、光安定剤、蛍光

剤、酸化防止剤、艶消剤、静電防止剤、顔料、可塑剤、潤滑剤などの各種添加剤を含有させることができる。

【0044】

【実施例】次に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

尚、特性値の測定法は、以下のとおりである。

【0045】(ポリエステルの固有粘度) フェノールとテトラクロロエタンとの等重量混合物を溶媒とし、濃度0.5g/dlの溶液についてウペローデ型粘度管を用いて25℃における相対粘度を測定し、式(2)より固有粘度を算出した。

【0046】

【数1】

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{sp}/C = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{rel} - 1)/C$$

$$= \lim_{C \rightarrow 0} (\eta - \eta_0)/\eta_0 C$$

(式中、 η は溶液の粘度、 η_0 は溶媒の粘度、 η_{rel} は相対粘度、 η_{sp} は比粘度、 $[\eta]$ は固有粘度、 C は溶液の濃度である。)

(ポリアリレートの固有粘度) フェノールとテトラクロロエタンとの重量比6/4の混合物を溶媒とし、濃度1.0g/dlの溶液についてウペローデ型粘度管を用いて25℃における相対粘度を測定し、ポリエステルの場合と同様にして、式(2)より固有粘度を算出した。

(分子量測定) ゲルパーミエーションクロマトグラフ法(GPC)により、ブロック共重合体の分子量を求めた。測定は、東ソー(株)製のCCP&8020システムを用い、カラムにはHFIP-800P、HFIP-805、HFIP-803(昭和電工(株)製)を用い、カラム温度40℃、ヘキサフルオロイソプロパノール/5mMトリフルオロ酢酸ナトリウム含有を溶離液とし、流量0.5ml/分で0.05重量%の試料溶液を500μl注入して行った。解析ソフトMillenium Ver. 2.10(Waters社製)によりポリメチルメタクリレート(PMMA)換算して分子量を算出した。

(ガラス転移温度の測定) 溶融混練してブロック共重合反応させた時に採取したストランドを140℃で15時間加熱し、動的粘弾性測定機(セイコー電子工業(株)製、粘弾性スペクトロメーターSDM5600H、引張りモードDMS200)を用いて、サンプル長2.5cm、昇温速度4℃/分、測定間隔2℃毎、測定温度範囲30～250℃、測定周波数10Hzの条件で測定を行い、ガラス転移温度(Tg)を求めた。

【0047】(強度及び伸度) (株)インテスコ製INTESCO Model 201型を用いて、フィラメントの引張強度を測定した。長さ40mmのフィラメント1本をとり、フィラメントの両端10mmを接着剤

を糊付けした両面テープを貼り付けた台紙（薄紙）で挟み、一晚風乾して、長さ20mmの試料を作製する。試験機に試料を装着し、温度24℃、湿度80%以下、荷重1/30gf×繊維度（デニール）、引張速度20mm/分で試験を行ない、強伸度を測定した。同じ条件で試験を10回繰り返し、平均値をフィラメントの強伸度とした。

【0048】（熱収縮性）セイコー電子工業（株）製SC5200H熱分析TMA/SS150Cを用いて、フィラメントの熱収縮率を測定した。長さ10mmのフィラメント10本をとり、5.55mg/dtexの荷重をかけ、昇温速度3℃/分で30～280℃の範囲での熱収縮率を測定した。

【0049】（限界酸素指数）16cm/0.25gのフィラメントを秤量し、端を軽く両面テープでまとめ、懸燃器で挟み燃りをかける。十分に燃りがかかったら、試料の真中を二つに折り2本を燃り合わせる。端を粘着テープで止め、全長7cmになるようにする。105℃で60分間前乾燥を行ない、さらにデシケーターで30分以上乾燥する。乾燥したサンプルを所定の酸素濃度に調整し、40秒後8～12mmに絞った点火器で上部より着火し、着火後点火器を離す。5cm以上燃えるか、3分以上燃え続けた酸素濃度を調べ、同じ条件で試験を3回繰り返し、限界酸素指数とする。

【0050】（コールドセット性）160mmのフィラメントを真っ直ぐに伸ばし、両端をテープで固定して、100℃で40分間加熱する。室温まで冷却した後に、85mmにカットし、二つ折りにして両端をミシン糸で結び、直径φ4mmの棒に釣り下げ、荷重が6.7mg/dtexになるように錘を付け、30℃、60%RHで24時間保持する。錘を外し、5分間静置した後に80mmにカットし、フィラメントの曲がり具合（角度）を測定する。これを低温での癖の付きやすさの指標とし、真っ直ぐ（180℃）に回復するのが最も好ましい。

【0051】（カール保持力）蓑毛にしたフィラメントをφ32mmのパイプに巻きつけ、100～180℃の各温度で60分間カールセットし、室温で60分間エイジングした後に、カールしたフィラメントの一端を固定し釣り下げ、初期のフィラメント長、7日後までのフィラメント長の経時変化を調べる。これをカールの付きやすさ、保持性の指標とし、初期長は短い方がよく、低温でカールセットが可能で、かつ、より高温でセットできるのが好ましい。

（アイロンセット性）ヘアーアイロンによるカールセットのしやすさ、カール形状の保持性の指標である。フィラメントをヘアーアイロンにかかるく挟み、3回抜き予熱する。この時のフィラメント間の融着、櫛通り、フィラメントの縮れ、糸切れを目視評価する。次に、予熱したフィラメントをヘアーアイロンに巻きつけ、10秒間保

持し、アイロンを引き抜く。この時の抜きやすさ（ロッドアウト性）、抜いた時のカールの保持性を目視評価する。

【0052】（合成例1）窒素導入管、精留管、圧力計、内温測定部位を備えた耐圧容器にテレフタル酸ジメチル3000g、エチレングリコール1922g、1,4-シクロヘキサジメタノール220g及びエステル交換反応触媒である酢酸コバルト0.9gを投入し、混合物を窒素雰囲気下で攪拌しながら140℃に加熱した。常圧で、反応温度を5時間かけて230℃に上昇させ、脱離メタノールを留去させた。理論量のメタノールを留去した後、過剰のエチレングリコールを弱減圧下で留去させた。次いで、得られたエステル交換反応物及びその共重合体オリゴマーに、重合触媒である二酸化ゲルマニウム0.9gを投入し、反応温度を60分かけて280℃まで上昇させ、内部圧を60分かけて1.33×10²Pa（1torr）以下まで減圧にして重縮合反応を行い、溶融物の固有粘度が0.70になるまで攪拌を続け、共重合ポリエステル（a1-1）を得た。

【0053】（合成例2）窒素導入管、溶剤留去管、圧力計、内温測定部位を備えた耐圧容器にテレフタル酸ジメチル3000g、1,4-ブタンジオール2790g及びエステル交換反応触媒であるテトラブチルチタネート1.7gを投入し、混合物を窒素雰囲気下で攪拌しながら140℃に加熱した。常圧で、反応温度を3時間かけて230℃に上昇させ、脱離メタノールを留去させた。理論量のメタノールを留去した後、過剰の1,4-ブタンジオールを弱減圧下で留去させた。次いで、得られたビスヒドロキシブチルテレフタレート及びそのオリゴマーに、重合触媒であるテトラブチルチタネート1.7gを投入し、反応温度を60分かけて260℃まで上昇させ、内部圧を60分かけて1.33×10²Pa（1torr）以下まで減圧にして重縮合反応を行い、溶融物の固有粘度が0.50になるまで攪拌を続け、ポリエチレンテレフタレート（a1-2）を得た。

【0054】（合成例3）ビスフェノールA2280gと水酸化ナトリウム840gを水20kgに溶解し、ビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液（A液）を調整した。次に、テレフタル酸クロライド183g、イソフタル酸クロライド1644gトリブチルベンジルアンモニウムクロライド18gを塩化メチレン40リットルに溶解して、触媒を含むテレフタル酸クロライド溶液（B液）を調整した。次いで、B液を攪拌しながらA液を加え、15℃で60分間重合反応を行った。酢酸を加えて中和し、反応を停止させた後に、水相と塩化メチレン相を分離し、塩化メチレン相をイオン交換水で洗浄した。得られた塩化メチレン溶液を、ホモミキサーを装着した容器に入れた50℃の温水中に投入して、塩化メチレンを蒸発させて粉末状ポリマーを得た。この粉末状ポリマーを脱水した後に、125℃で40torr以下に

減圧して50時間乾燥し、固有粘度0.67のポリアリレート(a2-1)を得た。

【0055】(実施例1~8)水分量100ppm以下に乾燥させたポリエステル、ポリアリレート及びブロック化剤を含む表1に示す組成の混合物をドライブレンドし、エクストルーダーに供給し、300℃で熔融混練し、エステル交換反応させ、ペレット化した後に、水分量100ppm以下に乾燥した。次いで、得られたブロック共重合体を含む樹脂組成物100重量部に対し、着色用ポリエステルペレット”PESM 6100 BLACK”(商品名、大日精化工業(株)製、カーボンブラック含有量30重量%)を1.5重量部ドライブレンドした後に、300℃に加熱した熔融紡糸機に供給し、

ノズル径0.5mmの丸断面ノズル孔を有する紡糸口金を用いて熔融ポリマーを吐出し、口金下30mmの位置に設置した水温30℃の水浴中で冷却し、100m/分の速度で巻き取って未延伸糸を得た。得られた未延伸糸を90℃の温水浴中で一段目の延伸を行い、続いて100℃の温水浴中で二段目の延伸を行って、5倍延伸糸とし、200℃に加熱したヒートロールを用いて、100m/分の速度で巻き取り、熱処理を行い、単繊維繊維度が約50dtexの熱収縮性ポリエステル系繊維(フィラメント数:50本)を得た。得られたフィラメントは、常温では非捲縮生糸状であった。

【0056】

【表1】

	固有粘度 (1V)	重量平均 分子量	実施例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
ポリエステル(a1-1)	0.70	18400	80	60						
ポリエチレンテレフタレート (a1-2)	0.50	12300			50					
ペルベツトEFG-10 ^{*1)}	0.61	16500				70	70	70	70	70
ポリアリレート(a2-1)	0.67	21000	20	40	50					
UポリマーU-100 ^{*2)}	0.60	55500				30	30	30	30	30
2,4-トリレンジイソシアネート			1.35	1.25	0.87	0.23	0.38	1.13		
イソホロンジイソシアネート									0.45	
ヘキサメチレンジイソシアネート										0.36

*1) ペルベツトEFG-10: カネボウ合繊(株)社製ポリエチレンテレフタレート

*2) UポリマーU-100: ユニチカ(株)社製ポリアリレート

(比較例1) ポリエチレンテレフタレート(ペルベツトEFG-10、カネボウ合繊(株)製)を水分量100ppm以下に乾燥し、ポリエチレンテレフタレート100重量部に対し、着色用ポリエステルペレット”PESM 6100 BLACK”(商品名、大日精化工業(株)製、カーボンブラック含有量30重量%)を1.5重量部ドライブレンドした後に、300℃に加熱した熔融紡糸機に供給し、ノズル径0.5mmの丸断面ノズル孔を有する紡糸口金を用いて熔融ポリマーを吐出し、口金下25cmの位置に設置した水温30℃の水浴中で冷却し、100m/分の速度で巻き取って未延伸糸を得た。得られた未延伸糸を90℃の温水浴中で一段目の延伸を行い、続いて100℃の温水浴中で二段目の延伸を行って、5倍延伸糸とし、200℃に加熱したヒートロールを用いて、100m/分の速度で巻き取り、熱処理を行い、単繊維繊維度が48dtexの熱収縮性ポリエステル系繊維(フィラメント数:50本)を得た。得られたフィラメントは、常温では非捲縮生糸状であった。

【0057】(比較例2) 使用するポリマーをポリエチレンテレフタレート(ペルベツトEFG-10、カネボウ合繊(株)製)4500g、ポリアリレート(UポリマーU-100、ユニチカ(株)製)500gとし、比較例1と同様にし、単繊維繊維度が54dtexの熱収縮

性ポリエステル系繊維(フィラメント数:50本)を得た。得られたフィラメントは、常温では非捲縮生糸状であった。実施例1~8及び比較例1~2で得られた繊維について、強伸度、熱収縮率、限界酸素濃度を測定した結果を表2に、人工毛髪の評価として、コールドセット性、カール保持力、アイロンセット性を評価した結果を表3に示す。

【0058】

【表2】

	実施例								比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
重量平均分子量	26600	27700	22200	33800	36600	39400	35200	38100	16500	19400
ガラス転移温度 (°C)	90	90	60	120	120	120	110	108	105	115
	180	180	160	175	175	175	169	165		175
線度 (dtex)	49	47	52	52	49	53	50	48	48	54
強度 (cN/dtex)	2.0	2.2	1.7	2.3	2.8	3.6	2.4	2.2	2.6	2.7
伸度 (%)	59	45	76	47	39	32	53	58	64	69
140°Cの収縮率 (%)	6	6	3	5	8	8	7	6	2	3
最大収縮率 (%)	27	31	24	39	46	52	38	35	5	10
最大収縮温度 (°C)	215	203	192	218	210	207	206	200	225	210
限界酸素指数	23	25	23	25	25	25	24	24	20	21

【0059】

【表3】

		実施例								比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
コールドセット性 (°)		115	120	112	128	130	135	125	122	108	111
カール 保持力 (cm)	120°C	初期	12.9	12.7	13.2	12.6	12.5	12.3	12.9	13.0	13.1
		7日	14.0	13.6	14.2	13.4	13.3	13.0	13.8	13.9	14.5
	160°C	初期	12.2	11.0	11.8	11.7	11.6	11.4	12.0	12.3	13.9
		7日	13.4	12.2	13.2	12.9	12.8	12.4	13.2	13.6	15.7
アイロン セット性	融着		○	○	△	○	○	○	○	○	○
	機通り		○	○	○	○	○	○	○	○	△
	縮れ/糸切れ		○	○	○	○	○	○	○	○	△
	ロッドアウト性		△	△	△	○	○	○	○	○	△
	カール保持性		○	○	○	○	○	○	○	○	○

表2から明らかとなお、ポリアルキレンテレフタレートとポリアリレートとが反応し分子量が増大し、ポリマーのガラス点移転 (T_g) もそれぞれのポリマーに由来する値を示している。このことからブロックコポリマー

であることが判断できる。

【0060】また表2～3から明らかとなお、本発明の実施例品は最大収縮率が高く、コールドセット性、カール保持力及びアイロンセット性も高かった。

【００６１】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明により、通常のポリエステル繊維の耐熱性、強伸度など繊維物性を

維持し、耐燃性とセット性に優れた熱収縮性ポリエステル系繊維及びそれを用いた人工毛髪が得られる。